Über die Elektrolyse organischer Substanzen in wässeriger Lösung.

Von **J. Habermann.**

I. Abhandlung.

Im 20. Bande des Journals für praktische Chemie macht E. Drechsel über elektrolytische Versuche eine vorläufige Mittheilung, an welche H. Kolbe anknüpfend die Absicht ausspricht, seine „früheren elektrolytischen Versuche wieder aufzunehmen und das Verhalten einer Reihe von Salzen gegen den galvanischen Strom unter raschem Pol-, respective raschem Stromwechsel zu studiren".

Da ich mich seit geraumer Zeit in gewissem Sinne mit dem gleichen Gegenstande befasse und mich damit auch noch weiters zu befassen gedenke, so will ich mir die Möglichkeit hiezu dadurch offen halten, dass ich heute die Methode beschreibe, welche ich meinen Versuchen zu Grunde gelegt habe. Es wird daraus hervorgehen, dass dieselben die von Kolbe in Aussicht gestellten Untersuchungen wenigstens in so weit nicht tangiren, als das von mir eingehaltene Verfahren ein wesentlich anderes ist, als das Drechsel'sche, welches Kolbe zu benützen gedenkt.

Bevor ich indessen die Methode selbst beschreibe, will ich in allgemeinen Umrissen die Überlegungen mittheilen, auf welche sie sich stützt und wobei ich vor Allem angeben will, dass das nächste Ziel, das ich durch meine Arbeit zu erreichen strebe, darin besteht, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches es ermöglicht, entweder den elektrolytisch entwickelten Sauerstoff oder den Wasserstoff, und zwar jeden ausschliesslich für sich im Entbindungszustande und unter dem fortdauernden Einflusse des galvanischen Stromes zur Oxydation, respective Reduction von im Wasser gelösten organischen Substanzen zu benützen.

Es ist mir nicht unwahrscheinlich, dass sich mit Hilfe einer solchen Verfahrungsweise Resultate erzielen lassen werden, die

auf anderen Wegen kaum oder doch nur schwer zu erreichen sind, und diese Ansicht hege ich insbesondere mit Rücksicht darauf, dass sich die elektrolytisch abgeschiedenen Stoffe, wenn sie im Momente der Abscheidung zur Wirkung gelangten, in allen Fällen als besonders kräftige Agentien erwiesen. So sagt z. B. H. Kolbe in seiner Publication „Untersuchungen über die Elektrolyse organischer Verbindungen" (Annal. der Chem. u. Pharm., 69, 257) in Bezug auf die Wirkung des elektrolysirten Sauerstoffes: „Die Leichtigkeit, womit besonders erstere Säure (Chlorkohlenunterschwefelsäure, Methylensulfosäure), welche sonst auf nassem Wege den stärksten oxydirenden Agentien widersteht, durch den elektrolysirten Sauerstoff zerlegt wird, lässt darin eines der allerkräftigsten Oxydationsmittel erkennen, welches dem Chemiker überhaupt zu Gebote stehen".

Wöhler hat gezeigt, dass durch den elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoff Silber zu Silberhyperoxyd, Blei zu Bleihyperoxyd, Osmium zu Osmiumsäure etc., oxydirt werden. Über die Wirkungen des elektrolysirten Wasserstoffes liegen ähnliche Erfahrungen allerdings nicht vor. Doch scheint mir die Leichtigkeit, mit welcher sich die Bildung des Palladiumwasserstoffes bei der Elektrolyse vollzieht etc., dafür zu sprechen, dass wir in demselben ein nicht minder kräftiges Agens besitzen, wie im elektrolysirten Sauerstoff. Dafür spricht auch die von Kekulé beobachtete Bildung von bernsteinsaurem Natron aus fumarsaurem Natron bei der Elektrolyse des letzteren Salzes in wässeriger Lösung. (Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 131, 85.)

Für meine eigene Untersuchung scheinen mir die Beobachtungen Kolbe's eine besondere Wichtigkeit zu haben. Es ist bekannt, welche höchst interessanten Resultate die Wissenschaft den diesbezüglichen Arbeiten Kolbe's verdankt, und es muss schon darum seiner Ansicht über den Verlauf der bei der Elektrolyse stattfindenden Processe ein besonderes Gewicht beigelegt werden.

Von den später ausgeführten elektrolytischen Untersuchungen organischer Substanzen, deren Zahl eine ziemlich grosse ist, und welche sich auf eine noch grössere Anzahl von Verbindungen beziehen, können mit Rücksicht auf die erzielten Resultate etc. nur wenige jenen Untersuchungen an die Seite gestellt werden.

Zu diesen wenigen gehört aber in erster Linie die Arbeit Kekulé's „Elektrolyse zweibasischer Säuren" (Ann. d. Chem. u. Pharm., 131, Bd. 79), welche auch darum von besonderem Interesse ist, weil sie neben den experimentellen Ergebnissen auch eine Ansicht über die Art der Wirkung des galvanischen Stromes auf in Wasser gelöste Salze organischer Säuren enthält.

Die daselbst von Kekulé entwickelten Anschauungen haben, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, für mich eine besondere Wichtigkeit, wesshalb ich gezwungen bin, dieselben hier im Auszuge folgen zu lassen. Auf Seite 80 und 81 jener Publication heisst es: „Wenn der galvanische Strom auf die wässerige Lösung des Salzes einer organischen Säure einwirkt, so wird zunächst, wie bei nahezu allen metallhaltigen Verbindungen, am negativen Pole das Metall in Freiheit gesetzt. Kann dieses das Wasser zersetzen, so wird Wasserstoff abgeschieden, und es findet gleichzeitig an der Hydrode (— Pol) Anhäufung von Base statt. Der Rest des organischen Salzes wird durch die molecularen Zersetzungen, welche den Strom ausmachen, fortwährend nach dem positiven Pole hingeschoben und kann sich dort in zweierlei Weise verhalten. Er kann entweder, wenn das organische Molecul unmittelbar mit der Elektrode in Berührung steht, direct in einfachere Bestandtheile zerfallen; er kann anderseits, wenn das organische Salz durch Wasser von der Elektrode getrennt ist, zersetzend auf dieses einwirken; dadurch wird Sauerstoff in Freiheit gesetzt und gleichzeitig die organische Säure regenerirt, die sich desshalb an der Oxode (+ Pol) anhäuft."

„Die Zersetzung der organischen Säure kann dabei immer als secundäre Reaction angesehen werden. Man kann annehmen, sie werde durch den Sauerstoff hervorgerufen, der sich als Gas entwickelt haben würde, wenn keine organische Substanz zugegen gewesen wäre."

Ist die Auffassung Kekulé's richtig, dann winkt meinen Bemühungen wenigstens in einer Richtung kaum ein bemerkenswerther Erfolg, denn dann wird sich z. B. der elektrolysirte Wasserstoff kaum anders verhalten, wie etwa der Wasserstoff im status nascendi, welchen man mittelst Natriumalmalgam aus Wasser entwickelt und es wäre kaum lohnend, den Gegenstand in der von mir beabsichtigten Richtung zu verfolgen.

Kekulé's Lehre ist indessen, wie die Dinge heute liegen, nicht unanfechtbar, und wenn ich auf dieselben auch erst dann näher einzugehen gedenke, bis mir meine eigenen Untersuchungen ein hinlängliches Material geliefert haben werden, so muss ich doch heute schon die Bemerkung machen, dass es mir mehr als unwahrscheinlich dünkt, dass das gelöste Salz stets nur allein durch den galvanischen Strom unmittelbare Zersetzung erfährt, und dass die Wasserzersetzung immer nur eine secundäre Wirkung des Stromes ist. Mir scheint die Auffassung Kolbe's wenigstens für sehr viele Fälle nicht unbegründet, welcher in Bezug auf die Elektrolyse der Essigsäure in der früher citirten Abhandlung auf Seite 258 sich folgendermassen ausspricht: „Ich hielt es nicht für unwahrscheinlich die Elektrolyse möchte eine Spaltung derselben (der Essigsäure) etwa in der Weise bewirken, dass in Folge gleichzeitiger Wasserzersetzung am positiven Pole Kohlensäure als Oxydationsproduct u. s. w. aufträte."

Aber auch diese Auffassung vermag die principiellen Möglichkeiten nicht zu erschöpfen. Bei der Anwendung von Wasser als Lösungsmittel, scheint mir insbesondere in Hinblick auf die heute wohl sicher gestellte metallische Natur des Wasserstoffes auch noch der Fall möglich, dass die primäre Wirkung ausschliesslich in der Zersetzung des Wassers besteht und die übrigen beobachteten chemischen Processe erst Vorgänge secundärer Art sind. Dadurch aber träte in allen diesen Fällen die Bedeutung des Lösungsmittels für den Verlauf der Elektrolyse sehr in den Vordergrund, und es wird lohnend sein, den Einfluss der Lösungsmittel auf den Verlauf der Elektrolyse in chemischer Beziehung zu studiren, wobei dann naturnothwendigerweise auch die Concentrationsverhältnisse etc. werden Berücksichtigung finden müssen, und ich will anführen, dass ich Versuche auch in dieser Richtung bereits ausgeführt habe.

Was nun das von mir eingehaltene elektrolytische Verfahren anbelangt, so schien es mir für die erfolgreiche Verwendung des elektrolysirten Sauerstoffes und des Wasserstoffes zur Oxydation respective Reduction organischer Substanzen vor Allem geboten, die Elektrolyse so zu gestalten, dass stets nur, wie schon früher

angeführt wurde, einer der beiden Processe, also entweder der Oxydations- oder der Reductionsprocess auf die organische Substanz zur Wirkung kommen kann, und ich musste also bedacht sein, im ersteren Falle den elektrolysirten Wasserstoff, im anderen aber den Sauerstoff im Momente der Abscheidung durch geeignete Mittel zu binden. Für die Bindung des elektrolysirten Sauerstoffes liegt eigentlich schon eine bestimmte, sorgfältig ausprobirte Methode vor. Es ist dies das von Bunsen zur Darstellung von reinem Wasserstoff für gasanalytische Zwecke benützte Verfahren, welches bekanntlich darin besteht, dass mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser durch den galvanischen Strom in einem Apparate zersetzt wird, dessen Anode aus Quecksilber und amalgamirten Zinkdraht gebildet ist. Die Bindung des Sauerstoffes durch das Zink ist hier eine ganz vollständige, und es blieb demnach nur übrig zu untersuchen, ob die Elektrolyse bei Lösungen von Salzen organischer Säuren in gleich glatter Weise verläuft. Zu dem Ende habe ich in dem Bunsen'schen Apparat und unter Anwendung der Quecksilber-Zinkanode eine gesättigte Lösung von Kaliumacetat elektrolysirt und, wie die nachfolgenden Daten beweisen, die Voraussetzung völlig bestätigt gefunden. Das elektrolytisch entwickelte Gas ist auch hier ganz reiner Wasserstoff.

Analyse I.

	Volumen.	Druck.	Temp.	Vol. bei 0° u. 760 Mm. Druck.
Anfängliches Volumen...	240·3	391·7	14	113.0
Nach Zulassung von Sauerstoff...........	427 9	567·5	13	299·5
Nach der Explosion .	262·6	397·8	13·5	127·5

Aus diesen Daten lassen sich die folgenden Resultate berechnen: Zur Verbrennung der 113 Volumen Gas wurden 56·1 Volumen Sauerstoff verbraucht und eine Volumscontraction von 172 Einheiten beobachtet, während die Theorie zur Verbrennung von 113 Volumina Wasserstoff 56·5 Volumen Sauerstoff und eine Contraction um 169·1 Volumseinheiten verlangt.

Analyse II.

	Volumen.	Druck.	Temp.	Vol. bei 0° u. 760 Mm. Barom.
Anfängliches Volumen.	238·2	386·2	13°	112·2
Nach Zulassung von Sauerstoff	444·4	588·	13°	325·9
Nach der Explosion	293·7	436·7	13°	157·2

Diesen Daten entsprechend wurden zur Verbrennung von 112·2 Volumseinheiten des elektrolysirten Gases 56·5 Volumseinheiten Sauerstoff verbraucht und eine Volumscontraction von 168·7 V. E. beobachtet, während die Theorie zur Verbrennung von 112·2 Vol. Wasserstoff, 56·1 Vol. Sauerstoff und eine Volumscontraction von 168·3 Einheiten verlangt. Sind demnach die Resultate den gemachten Voraussetzungen durchaus entsprechende, so hat die Erfahrung gleichwohl für meinen Zweck eine kleine Abänderung des Verfahrens nothwendig gemacht. Diese besteht darin, statt amalgamirtem Zinkdraht Zinkamalgam selbst mit etwa 10% Zinkgehalt anzuwenden und als Zersetzungszelle ein oben offenes Gefäss zu benützen, an dessen Boden die Zinkamalgam-Anode, wie beim Bunsen'schen Apparat, angebracht ist, während die Platinkathode in einer kleinen Stielglocke hängt, wie sie Ludwig bei seinem Wasserzersetzungs-Apparat anwendet, und an deren Stiel sich bekanntlich ein seitlich angeschmolzenes Gasentbindungsrohr findet, welches die Verbindung mit dem Innern der kleinen Glocke vermittelt. Die untere offene Mündung der Glocke, welche während des Versuches in der Flüssigkeit untergetaucht wird, habe ich mit einem kleinen Lappen einer nicht sehr feinen Leinwand überbunden. Diese Abänderungen haben sich als nothwendig erwiesen, weil sich sehr bald reichliche Mengen von Zinkoxydhydrat bilden, welches insbesondere bei Anwendung von amalgamirtem Zinkdraht sich in Flocken ablöst und zum Theil an die Platinkathode geführt wird, wodurch Störungen im Processe bewirkt werden.

Für die Oxydation habe ich zuerst den elektrolysirten Wasserstoff durch Palladium zu binden versucht. Das Metall wurde

nach einander in Form von dünnem und dickem Blech, so wie als Palladiumschwarz angewendet. In keinem Falle war der Erfolg ein befriedigender. Abgesehen von anderen Übelständen waren die kleinen Palladiumkathoden, von welchen die grösste 8 Grm. wog, sehr bald mit Wasserstoff völlig beladen und mussten darum oft ausgeglüht werden. Dadurch aber ging die wünschenswerthe Continuität des Versuches verloren, und ich blieb mit dem ziemlich zeitraubenden Experiment auf die Tagesstunden beschränkt. Nach diesen Erfahrungen habe ich es, und zwar mit günstigem Erfolge, mit den Oxyden einiger Schwermetalle versucht, die ich in Combination mit Quecksilber als negativen Pol verwendete.

Von den bis jetzt benützten Oxyden des Bleies, Zinnes und Quecksilbers hat sich das rothe Quecksilberoxyd als am Besten brauchbar erwiesen. Die Anordnung des Versuches war ganz ähnlich derjenigen, welche ich für die Bindung des Sauerstoffes früher angegeben habe. Die Kathode war aus Quecksilber gebildet, das mit einer etwa 1 Ctm. hohen Schichte von sehr fein gepulvertem rothen Quecksilberoxyd bedeckt war, während als Anode ein Platinblech verwendet wurde. Die Brauchbarkeit dieser Combination erwies sich sofort bei einem Versuche mit einer gesättigten Lösung von essigsaurem Kali. Während an dem positiven Pol eine reichliche Gasentwicklung beobachtet werden konnte, war sie an dem negativen Pol gleich Null. Eine qualitative Analyse des Gases ergab, dass dasselbe wesentlich aus Kohlendioxyd und einem mit leuchtender Flamme brennenden Antheil besteht. Konnte es nach dieser Beobachtung kaum mehr einem Zweifel unterliegen, dass die Zersetzung des essigsauren Kalis unter den eingehaltenen Umständen im Allgemeinen in der Art verläuft, wie sie von Kolbe zuerst beobachtet wurde, so schien es gleichwohl wünschenswerth, den Verlauf der Reaction vorläufig wenigstens durch Ermittlung des Quantitätsverhältnisses zwischen Kohlendioxyd und brennbarem Gase festzustellen.

Hiebei wurden die folgenden analytischen Daten erhalten:

	Volumen.	Druck.	Temp.	Vol. bei 0° u. 760 Mm. Barom.
Anfängliches Volumen ...	107·7	617·5	14·2	81·6
Nach Absorbt. d. Kohlendioxyd.	60·3	568·8	14·6	42·2

Darnach enthalten 81·6 Volumen des Gases 39·4 Volumina Kohlendioxyd. Unter der Annahme, dass das brennbare Gas reines Aethan ist, wäre dieses Resultat ein befriedigendes, denn die einfachste unter diesen Annahmen für die elektrolytische Zersetzung von Kaliumacetat aufstellbare Gleichung, nämlich:

$$2C_2H_3O_2K + O = C_2H_6 + CO_2 + CO_3K_2$$

verlangt für die obige Gasmenge 40·8 Volumina Kohlendioxyd oder zwei Volumina Gas enthalten 1 Volumen Kohlendioxyd und 1 Volumen Aethan.

Nicht die gleich gute Übereinstimmung zeigt sich zwischen den Resultaten Kolbe's und den von mir erhaltenen. Kolbe fand nämlich auf je 1 Volumen des brennbaren Gases etwa $2^1/_3$ Volumina Kohlendioxyd. (Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 69, Seite 293.) Die Ursache dieser Differenz vermag ich heute noch nicht bestimmt anzugeben, obwohl ich schon jetzt die Richtung zu kennen glaube, in welcher sie gesucht werden muss. Als ich nämlich mit Lösungen von anderen Concentrationsverhältnissen arbeitete, also insbesondere mit nicht ganz gesättigten Lösungen, habe ich auch wesentlich andere quantitative Resultate erhalten.

Bei Anwendung einer Lösung von 2 Gth. Kaliumacetat auf 3 Gth. Wasser wurde ein Gas erhalten, welches die folgende Zusammmensetzung zeigte:

	Vol.	Druck	Temp.	Vol. bis 0° u. 760 Mm. Bar.
Anfängliches Volumen . .	126·5	632	16·6	96·8
Nach Abs. d. Kohlendioxyd (trocken)	44·6	548	16·0	30·4

Das Gas also enthält in 96·8 Vol. Th., 66·4 Vol. Th. Kohlendioxyd und 30·4 Volumina brennbares Gas, d. h. es kommen auf rund 1 Theil des letzteren 2·2 Vol. Th. des ersteren.

Ähnliche Resultate habe ich auch mit einer Lösung von 1 Theil essigsaurem Kali in 2 Theilen Wasser erhalten.

Analyse I.

(Das Gas wurde kurze Zeit nach beginnender Zersetzung aufgefangen.)

	Volumen	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 760 Mm. Barom.
Anfängliches Volumen	105·2	598	13·8	80·8
Nach Abs. d. Kohlendioxyd.	38·7	529	15·3	24·9

Analyse II.

(Das Gas wurde etwa 3 Tage nach beginnender Zersetzung aufgefangen.)

	Volumen	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 760 Mm. Barom.
Anfängliches Volumen . .	111·2	633·5	17·5	85·1
Nach Absorbt. des Kohlendioxydes	36·0	554·	16·8	24·1

Das Gasgemisch, welches durch die erste Analyse untersucht wurde, enthält demnach in 80·8 V. Th., 24·9 V. Th. brennbares Gas und 55·9 V. Th. Kohlendioxyd, und es kommen demnach auf 1 V Th. des ersteren 2·25 V. Th. des letzteren. Nach Analyse II enthalten 85·1 V. Th. Gas 24·1 V. Th. brennbares Gas und 61 V. Th. Kohlendioxyd oder auf 1 Th. von ersterem kommen 2·5 V. Th. des letzteren. Die Verschiedenheit in den Resultaten der Analyse I und der Analyse II lässt sich vielleicht darauf zurückführen, dass sich im Verlaufe des Processes die Concentrationsverhältnisse am Platinpol ändern, dass sich an demselben Säure' anhäuft, und zwar wie ich constatirt habe, in reichlicher Menge u. s. w. Da ich die angegebenen Resultate nur als vorläufige betrachte, so enthalte ich mich auch, aus denselben schon jetzt irgend welche Schlussfolgerung zu ziehen.

Wie schon früher hervorgehoben wurde, will ich mir durch die vorstehenden Mittheilungen die Möglichkeit sichern, die Untersuchung in der beschriebenen Art ungestört fortsetzen zu können. Es erschien mir dies um so nöthiger, als die Arbeit, insbesondere in Hinblick auf die Unzulänglichkeit meiner Hilfsmittel voraussichtlich viel Zeit beanspruchen dürfte.

Brünn, Laboratorium der allg. Chemie, im März 1880.